

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ХЛОРА В СИЛАНЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.А.Крылов*, Е.А.Окладнова*, О.Ю.Чернова, В.В.Балабанов
Институт химии высокочистых веществ РАН,
603600, Нижний Новгород, Тропинина, 49

*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского химический факультет
603600, Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23
e-mail: krylov@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 20 февраля 2001 г.

Разработана методика определения неорганического хлора в высокочистом силане. Проба выдерживается в контакте с очищенной водой до окончания реакций гидролиза неорганических хлорсодержащих соединений и растворения хлористого водорода в воде. Затем в пробе воды определяется содержание хлор-иона методом жидкостной ионной хроматографии. Предел обнаружения неорганического хлора в силане составил $8 \cdot 10^{-6}$ мас. %.

Крылов Валентин Алексеевич - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, экоаналитика.

Автор около 200 публикаций.

Окладнова Елена Александровна - студентка-дипломница кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Чернова Ольга Юрьевна - старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ.

Автор более 30 публикаций.

Балабанов Валерий Васильевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории веществ особой чистоты Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: анализ летучих неорганических гидридов.

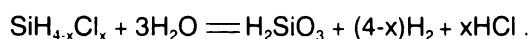
Автор более 70 публикаций.

Силан, полученный диспропорционированием трихлорсилана, содержит нежелательные примеси хлористого водорода, хлорсиланов и хлорорганических веществ [1, 2]. Эти же загрязнения могут присутствовать в силане другого происхождения. В настоящее время требования к содержанию хлора в силане достаточно жесткие: хлорсиланы, например, нормируются на уровне 10^{-4} мол. %. Определение отдельных хлорсодержащих примесей затруднено их многочисленностью и высокой реакционной способностью [3]. Поэтому используются методы, позволяющие контролировать группы хлорсодержащих примесей. Так, в [3] сообщается об использовании методов титриметрии и потенциометрии для определения хлорсиланов. Достигнутый предел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ %.

Настоящее сообщение посвящено разработке

высокочувствительного определения неорганического хлора в силане различного происхождения методом реакционной ионной хроматографии.

В основу метода положено свойство соединений со связью Si-Cl гидролизаться с одновременным растворением и диссоциацией хлористого водорода. Нами проведен расчет констант равновесия реакций гидролиза K_p основных неорганических примесей (хлорсиланов) при температуре 288 К:



Расчет проводился по уравнению

$$RT \ln K_p = -\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0.$$

Исходные данные для расчетов взяты из [4]. Полученные значения K_p реакций гидролиза приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что реак-

ции гидролиза рассмотренных веществ практически необратимы и протекают до полного раз-

ложения реагентов.

Таблица 1

Значения $-\Delta H_{298}^{\circ}$, ΔS_{298}° , $-\Delta G_{298}^{\circ}$ и K_p реакций гидролиза

Вещество	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль·К	$-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$\lg K_p$
$\text{SiCl}_{4(l)}$	331,54	838,68	581,47	102
$\text{SiH}_3\text{Cl}_{(l)}$	566,43	921,41	841,01	147
$\text{SiH}_2\text{Cl}_{2(l)}$	484,8	905,0	754,49	132
$\text{SiHCl}_{3(l)}$	405,17	862,29	662,14	116
$\text{SiH}_{4(l)}$	647,06	937,82	926,52	423

Полученные данные позволяют заключить, что возможно полное извлечение неорганического хлора в водную фазу для последующего определения хлор-ионов ионной хроматографией.

Экспериментальная часть

Определение содержания хлор-ионов в воде проводили с использованием ионного хроматографа Цвет-3006. В качестве элюента использовали раствор бикарбоната натрия (0.003 моль/л) и карбоната натрия (0.0024 моль/л) в бидистиллированной воде. Разделительная колонка размером 100 мм x 6 мм заполнялась анионитом ХИКС-1 в хлоридной форме. Использовали фракцию 10–20 мкм. Компенсационную колонку размером 200 мм x 6 мм заполняли катионитом КРС-4 в водородной форме. Регистрацию анионов проводили кондуктометрическим детектором. Температура колонок и детектора составляла 20°C, расход элюента – 2 мл/мин. Аналитическую пробу вводили калиброванным объемом, равным 50 мкл.

Схема установки для отбора и подготовки проб представлена на рис. 1.

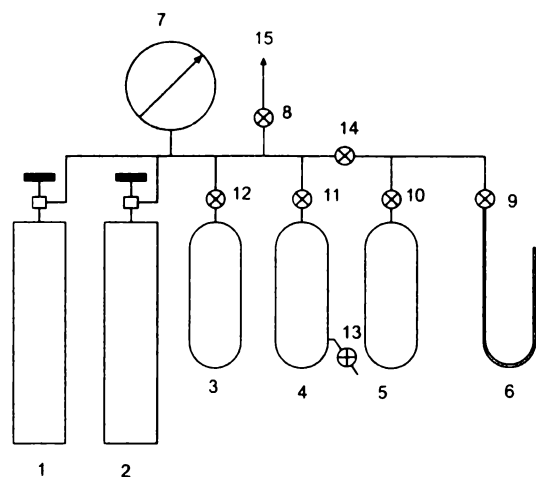


Рис.1. Схема экспериментальной установки для отбора проб и пробоподготовки силана: 1 - баллон с анализируемым силаном; 2 - баллон с инертным газом; 3 - ампула для приготовления газовых смесей; 4 - реактор-экстрактор; 5 - ампула для выгрузки силана; 6 - ртутный манометр, 7 - образцовый вакуумметр; 8 - 14 краны; 15 - выход к форвакуумному насосу

Реактор-экстрактор представляет собой цилиндрическую стеклянную емкость объемом 200 – 1000 мл с двумя бесшмазочными кранами из стекла и фторопласта (рис. 2. а). Для определения коэффициента извлечения хлора методом последовательного анализа использовалась еще одна разновидность реактора-экстрактора. Он представляет собой две стеклянные ампулы объемом по 300 мл, соединенные между собой двумя бесшмазочными кранами (рис. 2. б). Объем реакторов определяли весовым методом. Давление газа в реакторах контролировали образцовым вакуумметром класса 0.4 и ртутным манометром.

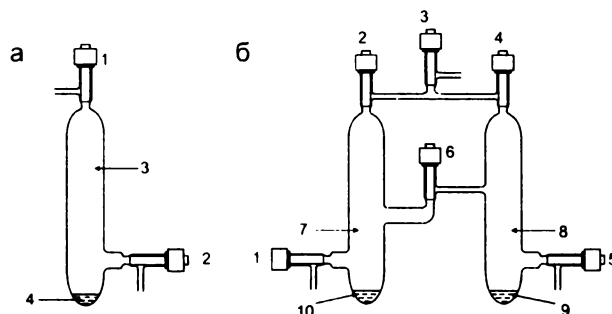


Рис.2. Схема реактора-экстрактора для однократного (а) и последовательного (б) извлечения хлора: а - 1, 2 - бесшмазочные краны; 3 - анализируемый газ; 4 - навеска воды; б - 1-6 - бесшмазочные краны; 7, 8 - анализируемый газ; 9, 10 - навеска воды

Для определения хлора в воде использовали метод абсолютной градуировки. Градуировочные смеси на уровне 10^{-2} мас. % готовили растворением обезвоженного хлорида натрия (ГОСТ 4233-77, ч.д.а.) в бидистиллированной воде. Концентрацию хлор-иона определяли весовым методом. Смеси меньшей концентрации (10^{-3} - 10^{-5} мас. %) готовили постадийным разбавлением бидистиллированной водой. Погрешность приготовления градуировочных смесей определяется погрешностью взвешивания, неопределенностью чистоты NaCl, воды и не превышает 0,1-2,5 %.

Определение времени, необходимого для завершения процесса гидролиза и растворения HCl

в воде, проводили с использованием реактора первого типа. Для этого в реактор с навеской воды вводилось известное количество тетрахлорида кремния в виде газовой смеси с аргоном. По изменению содержания хлориона в воде судили о завершении реакции гидролиза. Эти же данные использовали для расчета полноты извлечения.

Коэффициент извлечения хлора в водную фазу рассчитывали по формуле

$$K = \frac{m_1}{m_2},$$

где m_1 и m_2 - масса хлора, введенного в аргон и определенного в водной фазе соответственно. Кроме того, определение коэффициента извлечения проводили сравнением результатов анализа двух последовательных гидролизатов одной смеси определяемого хлорсилана с аргоном, а также реального образца силана. В этом случае применяли реактор-экстрактор типа б. Повторный анализ газовой фазы позволял определять остаточное содержание реагентов. Цельнопапая конструкция реактора-экстрактора бисключала потерю примесей и появление загрязнений хлором из окружающей среды. Расчет K проводили по выражению

$$K = 1 - \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{V_2}{V_1 + V_2} \right),$$

где V_1 и V_2 - объемы первого и второго реакторов; m_1 и m_2 - масса хлора в первом и втором гидролизатах соответственно.

Определение извлеченного хлор-иона в воде проводили введением образца воды в хроматограф из проточного калиброванного объема 50 мкл. По площади пика с использованием градуировочной зависимости рассчитывали концентрацию и абсолютное количество хлор-иона.

Для снижения «памяти» реактора и фторопластовых штоков бесшмазочных кранов по отношению к хлор-иону и исследованным веществам реактор-экстрактор периодически многократно промывали бидистиллированной водой. Фторопластовые штоки в течение 3-4 суток выдерживали в стакане с бидистиллированной водой. Перед введением исследуемой смеси реактор промывали аргоном высокой чистоты и вакуумировали до остаточного давления 10^{-2} мм рт. ст.

Готовность реактора для исследования устанавливали постановкой контрольного опыта. Для этого в реактор вводили 2 мл бидистиллированной воды, выдерживали в течение 10 мин, после чего проводили хроматографический анализ пробы воды. Отсутствие статистически значимого

различия холостого опыта и результатов анализа исходной воды позволяло считать реактор подготовленным для исследования. В случае анализа силана реактор подготавливали аналогичным образом. Оставшийся после анализа силан переконденсировали в металлический баллон.

Определение хлора в силане проводили с использованием реактора-экстрактора типа а. После окончания гидролиза силан удаляли из реактора, последний заполняли аргоном и пробу гидролизата отбирали на анализ.

Концентрацию хлора в силане C_c рассчитывали по следующей формуле

$$C_c = \frac{m \cdot C_e \cdot R \cdot T}{32,117 \cdot P \cdot V \cdot K},$$

где C_e - концентрация хлора в гидролизате, мас.%; m - навеска воды, взятой для гидролиза, г; R - универсальная газовая постоянная; T - температура в условиях опыта, К; P - давление силана в реакторе, атм; V - объем реактора с учетом поправки на введенный объем воды, см³; K - коэффициент извлечения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлена градуировочная зависимость площади пика хлор-иона от его концентрации. Предел обнаружения хлор-иона, рассчитанный по 3S-критерию поправки контрольного опыта, составляет $5 \cdot 10^{-6}$ мас.%. Для пробы воды 50 мкл это соответствует абсолютному пределу обнаружения хлора - $3 \cdot 10^{-9}$ г. Погрешность определения хлор-иона возрастает с понижением концентрации и составляет 0,2-4,4 % для диапазона $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

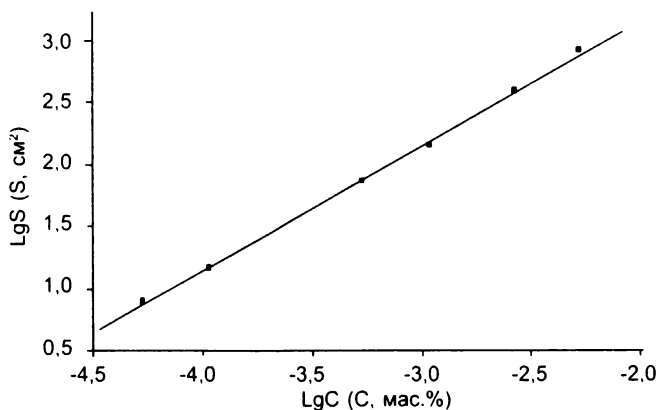


Рис. 3. Градуировочная зависимость для хлор-иона в воде

Зависимость концентрации хлор-иона от времени контакта газовой смеси с водой представлена на рис. 4. Видно, что время завершения процесса гидролиза составляет 10 мин.

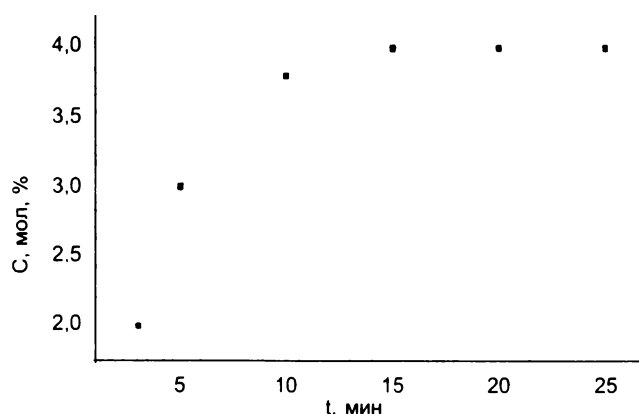


Рис. 4. Зависимость концентрации хлор-иона от времени контакта газовой смеси с водой

Результаты исследования полноты извлечения хлора в водную фазу представлены в табл.2. Из таблицы видно, что величины коэффициента извлечения для хлорсиланов, определенные различными методами, достаточно хорошо согласуются между собой и составляют в среднем 0.97 ± 0.01 .

Из табл.2 на примере четыреххлористого углерода также видно, что хлорорганические вещества практически не гидролизуются водой и не должны мешать определению неорганического хлора. Об этом же свидетельствуют большие величины периода полупревращения в воде хлорорганических веществ [5], составляющие от 376 суток до $7 \cdot 10^3$ лет.

Таблица 2

Коэффициент извлечения К хлора из газовой смеси в воду

Примесь	Метод определения	
	I*	II**
SiH ₃ Cl	0,96	0,98
SiH ₂ Cl ₂	0,98	0,96
SiHCl ₃	0,99	0,99
SiCl ₄	0,97	0,96
Cl в силане	-	0,98
CCl ₄	$2 \cdot 10^{-4}$	-

* Определение К по соотношению массы введенного хлора и определенной в гидролизате;

** Определение К анализом последовательных гидролизатов.

Результаты анализа силана различного происхождения представлены в табл. 3. Видно, что содержание неорганического хлора в силане может достигать 13,8 мас. %. Наименьшие концентрации ($9 \cdot 10^{-4}$ - $2,2 \cdot 10^{-4}$ мас. %) характерны для силана, полученного из тетрафторида кремния (образцы 7 и 8).

Таблица 3

Результаты анализа силана

Номер образца силана	Концентрация хлора, мас. %
1	$13,80 \pm 0,69$
2	$4,91 \pm 0,29$
3	$2,65 \pm 0,19$
4	$(8,78 \pm 2,19) \cdot 10^{-2}$
5	$(4,05 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$
6	$(9,0 \pm 3,2) \cdot 10^{-3}$
7	$(9,0 \pm 4,0) \cdot 10^{-4}$
8	$(2,4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$

Неисключенная систематическая погрешность (НСП) определения рассчитывалась геометрическим сложением систематических погрешностей Q_i всех параметров, использованных для расчета содержания хлора в силане:

$$\Theta = \sqrt{\Theta_m^2 + \Theta_{C_{ClH_2O}}^2 + \Theta_T^2 + \Theta_P^2 + \Theta_V^2 + \Theta_K^2}.$$

Здесь неисключенная систематическая погрешность определения: Θ_m - массы воды, Θ_T - температуры, Θ_P - давления, Θ_V - объема, Θ_K - коэффициента извлечения К, $\Theta_{C_{ClH_2O}}$ - с использованием искусственной смеси.

Значение Θ составило 2,5-6,1 %. В табл.3 приведена суммарная погрешность анализа ΔS , состоящая из случайной и неисключенной систематической погрешностей [6]:

$$\Delta_s = k \cdot S_s,$$

где k - коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематических погрешностей; S_s - оценка суммарного стандартного отклонения результата измерения:

$$S_s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\Theta_i^2}{3}} + S_x^2.$$

Коэффициент k вычисляли по формуле

$$k = \frac{t_{f,P} \cdot S_x + \Theta}{S_x + \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\Theta_i^2}{3}}}.$$

Предел обнаружения неорганического хлора $ПО_C$ в силане оценивали по формуле

$$ПО_C = \frac{m \cdot ПО_B \cdot R \cdot T}{32,117 \cdot P \cdot V \cdot K},$$

где $ПО_B$ - предел обнаружения хлор-иона в воде.

Для пробы силана объемом 1 л (массой 1,43 г) и массы воды 2 г $ПО_C$ составляет $8 \cdot 10^{-6}$ мас. %.

Проверка правильности разработанной мето-

дики проведена методом варьирования навески. Результаты проверки представлены в табл.4. Видно, что разность результатов измерений не пре-

вышает максимальную погрешность этой разницы, что подтверждает правильность анализа.

Таблица 4

Проверка правильности результатов анализа ($n_1=n_2=3$, $P=0,95$)

Давление силана, атм.	Среднее значение концентрации $C \cdot 10^{-4}$, мас. %	Стандартное отклонение, $S \cdot 10^{-4}$ мас. %	F	$C_1 - C_2$	ε^*
0,4	2,51	0,37			
			1,34	0,10	0,79
0,8	2,61	0,32			

$$* \varepsilon = t_{P/f} \cdot S_{\text{ср}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}; S_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Жигач А.Ф., Стасиневич А.Д. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
2. Klokner H.-J. and Eschwey M. // Chem.-Ing.-Tech./ 1988. V.60, №1. P.815-826.
3. Taylor P.A. // J. Cryst. Growth. 1988. V.89, №1. P.28-38.
4. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 543 с.
5. Mabey W., Mill T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V.7, № 2. P.383.
6. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. М.: Изд-во стандартов, 1976

* * * * *